

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-301954

(43)公開日 平成9年(1997)11月25日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 209/14			C 0 7 D 209/14	
A 0 1 N 43/12			A 0 1 N 43/12	A
43/16			43/16	C
43/32			43/32	
43/38			43/38	
審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 16 頁) 最終頁に続く				

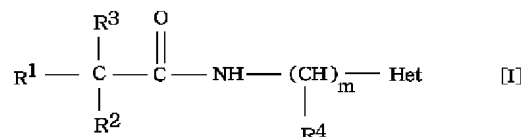
(21)出願番号	特願平8-143739	(71)出願人	000000169 クミアイ化学工業株式会社 東京都台東区池之端 1 丁目 4 番26号
(22)出願日	平成8年(1996)5月14日	(71)出願人	000102049 イハラケミカル工業株式会社 東京都台東区池之端 1 丁目 4 番26号
		(72)発明者	増田 勝美 静岡県磐田郡福田町塩新田408番地の 1 株式会社ケイ・アイ研究所内
		(72)発明者	尾崎 正美 静岡県磐田郡福田町塩新田408番地の 1 株式会社ケイ・アイ研究所内
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 N-（縮合ヘテロアリールアルキル）アルカン酸アミド誘導体及び農園芸用殺菌剤

(57)【要約】

【課題】新規かつ優れた殺菌活性を有するN-（縮合ヘテロアリールアルキル）アルカン酸アミド誘導体を提供する。

【解決手段】一般式〔I〕

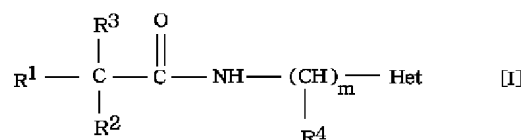


（式中、R¹ は低級アルキル基等を表し、R² はシアノ基等を表し、R³ 及びR⁴ はそれぞれ水素原子又は低級アルキル基を表し、mは1又は2を表し、Hetは置換されていてもよいベンゾチアゾール基又は置換されていてもよいベンゾオキサゾール基等を表す。）で示されるN-（縮合ヘテロアリールアルキル）アルカン酸アミド誘導体、及びこれを有効成分として含有する農園芸用殺菌剤。

【特許請求の範囲】

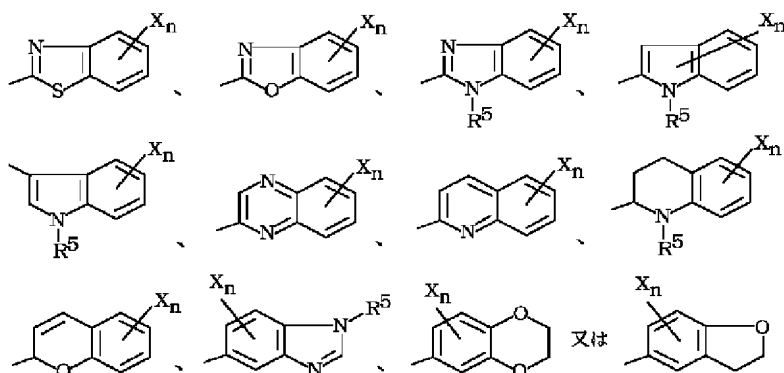
【請求項1】一般式〔I〕

【化1】



〔式中、 R^1 は低級アルキル基、低級アルケニル基又はシクロアルキルアルキル基を表し、 R^2 は水素原子、低級アルキル基、シアノ基又はハロゲン原子を表し、 R^3 及び R^4 はそれぞれ水素原子又は低級アルキル基を表し、 m は1又は2を表し、 Het は式

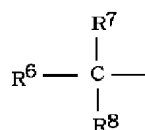
【化2】



（式中、 X は同一又は相異なる低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、シアノ基もしくはニトロ基を表し、 n は0～2の整数を表し、 R^5 は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシアルキル基又はアシル基を表す。）を示される N －（縮合ヘテロアリールアルキル）アルカン酸アミド誘導体。

【請求項2】一般式〔I〕において、 R^1 が式

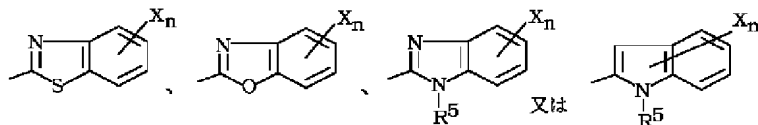
【化3】



（式中、 R^6 は低級アルキル基、低級アルケニル基又はシクロアルキル基を表し、 R^7 及び R^8 はそれぞれ同一又は相異なる低級アルキル基を表す。）を表し、 R^3 が水素原子を表す請求項1に記載の N －（縮合ヘテロアリールアルキル）アルカン酸アミド誘導体。

【請求項3】一般式〔I〕において、 R^1 が式

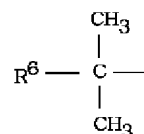
【化4】



（式中、 X 、 n 及び R^5 はそれぞれ前記と同じ意味を表す。）を表す請求項1に記載の N －（縮合ヘテロアリールアルキル）アルカン酸アミド誘導体。

【請求項5】一般式〔I〕において、 R^1 が式

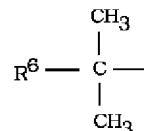
【化7】



（式中、 R^6 は低級アルキル基、低級アルケニル基又はシクロアルキル基を表す。）を表し、 R^3 が水素原子を表す請求項1に記載の N －（縮合ヘテロアリールアルキル）アルカン酸アミド誘導体。

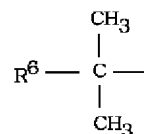
【請求項4】一般式〔I〕において、 R^1 が式

【化5】



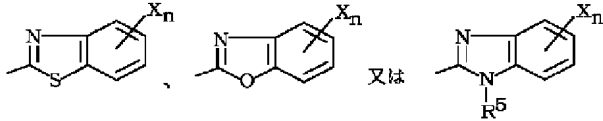
（式中、 R^6 は低級アルキル基、低級アルケニル基又はシクロアルキル基を表す。）を表し、 R^3 が水素原子を表し、 Het が式

【化6】



(式中、 R^6 は低級アルキル基、低級アルケニル基又はシクロアルキル基を表す。)を表し、 R^3 が水素原子を表し、Hetが式

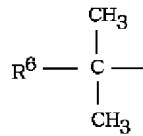
【化8】



(式中、X、n及び R^5 はそれぞれ前記と同じ意味を表す。)を表す請求項1に記載のN-(縮合ヘテロアリールアルキル)アルカン酸アミド誘導体。

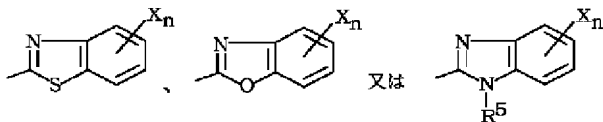
【請求項6】一般式【I】において、 R^1 が式

【化9】



(式中、 R^6 は低級アルキル基、低級アルケニル基又はシクロアルキル基を表す。)を表し、 R^3 が水素原子を表し、mが1を表し、Hetが式

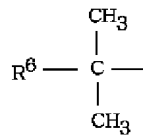
【化10】



(式中、X、n及び R^5 はそれぞれ前記と同じ意味を表す。)を表す請求項1に記載のN-(縮合ヘテロアリールアルキル)アルカン酸アミド誘導体。

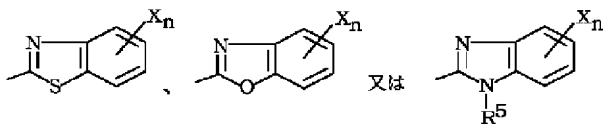
【請求項7】一般式【I】において、 R^1 が式

【化11】



(式中、 R^6 は低級アルキル基、低級アルケニル基又はシクロアルキル基を表す。)を表し、 R^3 が水素原子を表し、 R^4 がメチル基を表し、mが1を表し、Hetが式

【化12】



(式中、X、n及び R^5 はそれぞれ前記と同じ意味を表す。)を表す請求項1に記載のN-(縮合ヘテロアリールアルキル)アルカン酸アミド誘導体。

【請求項8】請求項1、請求項2、請求項3、請求項

4、請求項5、請求項6又は請求項7に記載のN-(縮合ヘテロアリールアルキル)アルカン酸アミド誘導体を有効成分として含有する農園芸用殺菌剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、N-(縮合ヘテロアリールアルキル)アルカン酸アミド誘導体及びこれを有効成分として含有する農園芸用殺菌剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】既に、N-アラルキルアルカン酸アミド誘導体及びN-(ヘテロアリールアルキル)アルカン酸アミド誘導体が殺菌活性を有することが知られている

(特開平1-156951号公報明細書、特開平1-261357号公報明細書、特開平2-45457号公報明細書、特開平2-76845号公報明細書、特開平2-76846号公報明細書、特開平2-138241号公報明細書、特開平2-233654号公報明細書)。しかし、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール又はベンゾイミダゾールなどの縮合複素環をアミン部に有するアルカン酸アミド誘導体については記載されておらず、またその有用性についても知られていない。

【0003】

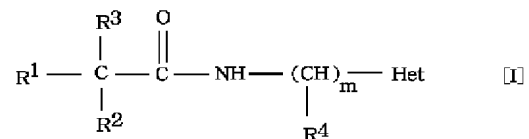
【発明が解決しようとする課題】本発明は、新規かつ優れた殺菌活性を有するN-(縮合ヘテロアリールアルキル)アルカン酸アミド誘導体を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、N-(縮合ヘテロアリールアルキル)アルカン酸アミド誘導体を種々合成し、その生理活性について検討したところ、本発明化合物が幅広い殺菌スペクトラムを有し、特に稲いもち病に対し極めて優れた殺菌活性を有するとともに、有用作物に対して安全性が高いことを見だし、本発明を完成した。即ち、本発明は、(1)一般式【I】

【0005】

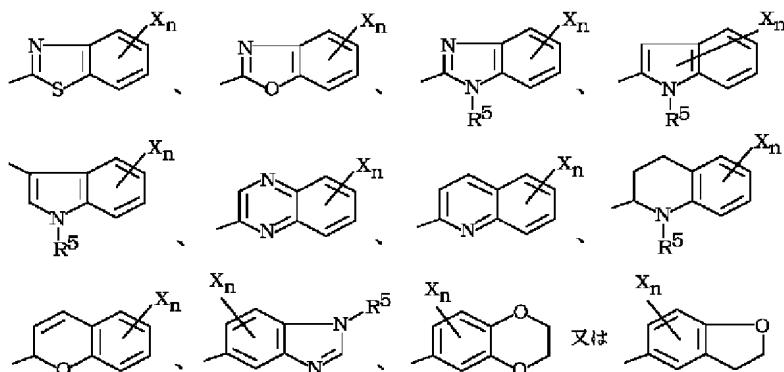
【化13】



【式中、 R^1 は低級アルキル基、低級アルケニル基又はシクロアルキル基を表し、 R^2 は水素原子、低級アルキル基、シアノ基又はハロゲン原子を表し、 R^3 及び R^4 はそれぞれ水素原子又は低級アルキル基を表し、mは1又は2を表し、Hetは式

【0006】

【化14】



(式中、Xは同一又は相異なる低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、シアノ基もしくはニトロ基を表し、nは0～2の整数を表し、 R^5 は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシアルキル基又はアシル基を表す。)を表す。]で示されるN- (縮合ヘテロアリールアルキル) アルカン酸アミド誘導体、(2) これらのN- (縮合ヘテロアリールアルキル) アルカン酸アミド誘導体を有効成分として含有する農園芸用殺菌剤である。

【0007】

【発明の実施の形態】次に、一般式〔I〕で示される本発明化合物の具体例を表1～表7に記載する。しかしながら、本発明化合物はこれらの化合物に限定されるものではない。なお、化合物番号は以後の記載において参照される。

【0008】本明細書において用いられる用語の定義を以下に示す。

【0009】低級アルキル基とは、炭素数が1～6の直鎖又は分岐鎖を有するアルキル基を示し、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、2, 2-ジメチルプロピル基、1, 1-ジメチルプロピル基、1-エチルプロピル基、ヘキシル基、イソヘキシル基等をあげることができる。

【0010】低級アルケニル基とは、炭素数が2～6の直鎖又は分岐鎖のアルケニル基を示し、例えば、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、1-エチルビニル基等をあげることができる。

【0011】シクロアルキル基とは、炭素数が3～8のシクロアルキル基を示し、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等をあげることができる。

【0012】低級アルコキシ基とは、炭素数が1～6の直鎖又は分岐鎖を有するアルコキシ基を示し、例えば、

メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基等をあげることができる。

【0013】ハロゲン原子とは、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等をあげることができる。

【0014】ハロゲン化アルキル基とは、ハロゲン原子で置換された炭素数が1～6の直鎖又は分岐鎖を有するアルキル基を示し、例えば、クロロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等をあげることができる。

【0015】低級アルコキシアルキル基とは、炭素数が1～6の直鎖又は分岐鎖を有するアルコキシ基で置換された炭素数が1～6の直鎖又は分岐鎖を有するアルキル基を示し、例えば、メトキシメチル基、エトキシエチル基、イソプロポキシメチル基等をあげることができる。

【0016】アシル基とは、例えば、アセチル基、ベンゾイル基等をあげることができる。

【0017】一般式〔I〕において、好ましい化合物としては、 R^1 がtert-ブチル基又は1, 1-ジメチル-2-プロペニル基を示し、 R^2 がメチル基、臭素原子又はシアノ基を示し、 R^3 が水素原子を示し、 R^4 がメチル基を示し、mが1を示し、Hetがベンゾチアゾール-2-イル基又はベンゾオキサゾール-2-イル基を示し、Xがフッ素原子、塩素原子又はメチル基を示し、nが1を示す化合物があげることができる。

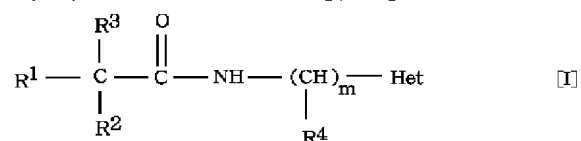
【0018】一般式〔I〕で表される本発明化合物は、分子内に二つ以上の不斉炭素有するものもあり、これらの化合物には種々のジアステレオマー及びエナンチオマーが存在する。これらは適切な方法で分離、分割することができる。本発明はこれら個々のエナンチオマー、ジアステレオマー及びそれらの混合物を包含する。




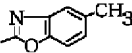

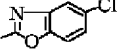

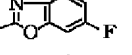

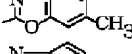



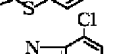

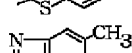

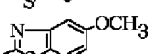

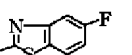

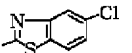

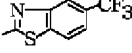

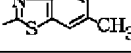
【0019】表1～表7において、化合物2と化合物60、化合物5と化合物61、化合物8と化合物68、化合物13と化合物69、化合物18と化合物63、化合物19と化合物62、化合物21と化合物76、化合物39と化合物92、化合物66と化合物67、化合物70と化合物71、化合物72と化合物73、化合物74と化合物75ならびに化合物77と化合物78はそれぞれ対応するジアステレオマーである。また、化合物65

は対応するジアステレオマー混合物である化合物 16 より分離したジアステレオマー単体である。

【 0 0 2 0 】

【 表 1 】



化合物 番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	m	Het	732部0 立体配置
1		CN	H	CH ₃	1		RS
2		CN	H	CH ₃	1		RS
3		CN	H	CH ₃	1		RS
4		CN	H	CH ₃	1		RS
5		CN	H	CH ₃	1		RS
6		CN	H	CH ₃	1		RS
7		CN	H	CH ₃	1		R
8		CN	H	CH ₃	1		R
9		CN	H	CH ₃	1		RS
10		CN	H	CH ₃	1		RS
11		CN	H	CH ₃	1		R
12		CN	H	CH ₃	1		R
13		CN	H	CH ₃	1		R

【 0 0 2 1 】

【 表 2 】

化合物 番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	m	Het	7ミノ部の 立体配置
15	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2$	CN	H	CH ₃	1		R
16	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2$	CN	H	CH ₃	1		R
17	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2$	CN	H	CH ₃	1		RS
18	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2$	CN	H	CH ₃	1		R
19	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2$	CN	H	CH ₃	1		R
20	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2$	CN	H	CH ₃	1		R
21	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2$	Br	H	CH ₃	1		RS
22	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2$	Br	H	CH ₃	1		R
23	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2$	CH ₃	H	CH ₃	1		R
24	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2$	CH ₃	H	CH ₃	1		R
25	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	CN	H	CH ₃	1		R
26	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	CN	H	CH ₃	1		R
27	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2$	CN	H	H	2		-
28	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2$	CN	H	H	2		-
29	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2$	CN	H	H	1		-
30	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2$	CN	H	H	1		-

【 0 0 2 2 】

【表3】

化合物 番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	m	Het	7ミソ部の 立体配置
31		CN	H	CH ₃	1		RS
32		CN	H	CH ₃	1		RS
33		CN	H	CH ₃	1		RS
34		CN	H	CH ₃	1		RS
35		CN	H	CH ₃	1		RS
36		CN	H	CH ₃	1		RS
37		CN	H	CH ₃	1		RS
38		CN	H	CH ₃	1		RS
39		CN	H	CH ₃	1		RS
40		CN	H	CH ₃	1		RS
41		CN	H	CH ₃	1		RS
42		CN	H	CH ₃	1		RS
43		CN	H	CH ₃	1		RS
44		CN	H	CH ₃	1		RS
45		CN	H	CH ₃	1		RS
46		Br	H	CH ₃	1		RS

【 0 0 2 3 】

【 表 4 】

化合物 番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	m	Het	7ミノ部の 立体配置
47		CH ₃	H	CH ₃	1		RS
48		CN	H	CH ₃	1		RS
49		CN	H	CH ₃	1		RS
50		CN	H	CH ₃	1		RS
51		CN	H	CH ₃	1		RS
52		CN	H	CH ₃	1		RS
53		CN	H	CH ₃	1		RS
54		CN	H	CH ₃	1		RS
55		CN	H	CH ₃	1		RS
56		CN	H	CH ₃	1		RS
57		CN	H	CH ₃	1		RS
58		CN	H	CH ₃	1		RS
59		CN	H	CH ₃	1		RS
60		CN	H	CH ₃	1		RS
61		CN	H	CH ₃	1		RS
62		CN	H	CH ₃	1		R

【 0 0 2 4 】

【 表 5 】

化合物 番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	m	Het	アミノ部の 立体配置
63	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2$	CN	H	CH ₃	1		R
64	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2$	Br	H	CH ₃	1		R
65	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2$	CN	H	CH ₃	1		R
66	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2$	CH ₃	H	CH ₃	1		R
67	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2$	CH ₃	H	CH ₃	1		R
68	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2$	CN	H	CH ₃	1		R
69	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2$	CN	H	CH ₃	1		R
70	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2$	CH ₃	H	CH ₃	1		R
71	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2$	CH ₃	H	CH ₃	1		R
72	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2$	C ₂ H ₅	H	CH ₃	1		R
73	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2$	C ₂ H ₅	H	CH ₃	1		R
74	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2$	CN	H	CH ₃	1		RS
75	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2$	CN	H	CH ₃	1		RS
76	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2$	Br	H	CH ₃	1		RS
77	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2$	CH ₃	H	CH ₃	1		RS
78	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2$	CH ₃	H	CH ₃	1		RS

【 0 0 2 5 】

【 表 6 】

化合物 番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	m	Het	7ミソ部の 立体配置
79		C ₂ H ₅	H	CH ₃	1		RS
80		CN	H	H	2		—
81		CN	H	H	2		—
82		CN	H	CH ₃	1		R
83		CN	H	CH ₃	1		R
84		CN	H	CH ₃	1		R
85		CN	H	CH ₃	1		R
86		CN	H	CH ₃	1		R
87		CN	H	CH ₃	1		R
88		CN	H	CH ₃	1		R
89		CN	H	CH ₃	1		RS
90		Br	H	CH ₃	1		RS
91		Br	H	CH ₃	1		RS
92		CN	H	CH ₃	1		RS
93		H	H	CH ₃	1		RS
94		H	H	CH ₃	1		R

【 0 0 2 6 】

【 表 7 】

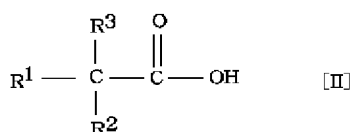
化合物 番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	m	Het	7ミノ部の 立体配置
95		CN	H	CH ₃	1		R
96		CN	H	CH ₃	1		R
97		CN	H	CH ₃	1		RS
98		CN	H	CH ₃	1		R
99		CN	H	CH ₃	1		R
100		CN	H	CH ₃	1		R
101		CH ₃	CH ₃	CH ₃	1		R
102		C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	1		R
103		CN	H	CH ₃	1		R
104		CN	H	CH ₃	1		R
105		CH- CN CH ₃	H	CH ₃	1		R

【0027】一般式〔I〕で示される本発明化合物は、
例えば次に示す製造法に従って製造することができる。

一般式〔I I〕

【0028】

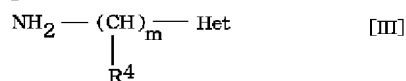
【化15】



(式中、R¹、R²及びR³は前記と同じ意味を表す。)で示されるアルカン酸か、あるいはその反応性誘導体と、一般式〔I I I〕

【0029】

【化16】



(式中、R⁴、m及びHetは前記と同じ意味を示す。)で示される縮合ヘテロアリーラルアルキルアミン誘導体とを、必要に応じ塩基及び／又は縮合剤の存在下に反応させることにより製造することができる。

【0030】本反応は通常、溶媒中で行われるが使用できる溶媒としては、反応を阻害しない溶媒であればよく、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、石油エーテル、リグロイン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類、ジクロロメタン、ジクロ

ロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル等の酢酸エステル類、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類又はジメチルスルホキシド、N、N-ジメチルホルムアミド、スルホラン等の非プロトン性極性溶媒あるいは、これらから選択される溶媒を組み合わせた混合溶媒を用いることができる。

【0031】反応温度は-20℃～80℃の範囲、好ましくは0℃～50℃の範囲において行われる。

【0032】上記反応において用いられるアルカン酸の反応性誘導体としては、例えば酸塩化物等の酸ハロゲン化物、一般式〔I I〕で表されるアルカン酸2分子が脱水縮合した酸無水物、一般式〔I I〕で表されるアルカン酸のメチルエステルのようなカルボン酸エステル類又は一般式〔I I〕で表されるアルカン酸と他の酸やO-アルキル炭酸等とで構成される混合酸無水物等があげられる。

【0033】塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物類、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属水酸化物類、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩類、ナトリウムターシャリブトキシド、カリウムターシャリブ

トキシド等のアルカリ金属アルコキシド類、更にはトリエチルアミン、トリメチルアミン、N、N-ジメチルアニリン、ピリジン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノン-5-エン(DBN)、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセ-7-エン(DBU)等のアミン類等があげられる。縮合剤としては、N, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド、1, 1-カルボニルビス-1H-イミダゾール、塩酸1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド、2-クロロ-1, 3-ジメチルイミダゾリウムクロリド等があげられる。

【0034】なお、原料となる一般式[II]で表される化合物及び一般式[III]で表される化合物を製造するには様々な方法が考えられるが、一般式[II]で表される化合物は例えば、ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサエティー(J. Am. Chem. Soc.)第72巻、第4791頁(1950年)記載の方法に準じ、アルケン酸エステル誘導体とグリニャール試薬より対応するアルカン酸エステルとし、ついで常法に従いアルカリ加水分解する方法により得られる。また、例えばテトラヘドロン(Tetrahedron)第36巻、第775頁(1980年)記載の方法に準じ、アルカン酸とハロゲン化アルキルより得られる。一般式[III]で表される化合物は例えば、ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサエティー(J. Am. Chem. Soc.)第93巻、第2897頁(1971年)記載の方法に準じ、アシル基を1-アミノアルキル基に変換し、製造することができる。また、例えばモナトシェフテ・フュア・ヘミー(Monatshefte Chemie.)第94巻、第677頁(1963年)記載の方法に準じ、ケトンオキシム基を1-アミノアルキル基に変換し、製造することができる。また、例えば特願平7-97990号公報明細書記載の方法に準じ、2-アミノ(チオ)フェノール類とアミノ酸誘導体より製造することができる。

【0035】

【実施例】次に、実施例をあげて本発明化合物の製造法、製剤法並びに用途を具体的に説明する。

【0036】製造例1 2-シアノ-3, 3-ジメチル-N-[(RS)-1-(6-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)エチル]ブタン酸アミド(化合物番号5及び化合物番号61)の製造法

2-シアノ-3, 3-ジメチルブタン酸0. 42gをテトラヒドロフラン30mlに溶解し、10℃にて1, 1-カルボニルビス-1H-イミダゾール0. 50gを少しずつ加え、室温下30分間攪拌した。この反応液に(RS)-1-(6-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)エチルアミン0. 53gを加え、室温下2時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を水100mlに注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を10%塩酸、飽和炭酸

水素ナトリウム水溶液、水の順に洗い、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧下に濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒; ヘキサン/酢酸エチル=20/1)で精製し、2つの分画に分離した。先に溶出してきた方から融点150~152℃を示す淡黄色粒状結晶の目的物0. 16g(収率18%)、他方から融点132~135℃を示す淡黄色粒状結晶の目的物0. 18g(収率20%)をそれぞれ得た。

【0037】製造例2 2-シアノ-N-[(RS)-1-(6-フルオロ-2-ベンゾチアゾリル)エチル]-3, 3-ジメチルブタン酸アミド(化合物番号17)の製造法

2-シアノ-3, 3-ジメチルブタン酸0. 65gをテトラヒドロフラン30mlに溶解し、10℃にて1, 1-カルボニルジイミダゾール0. 8gを少しずつ加え、室温下30分間攪拌した。この反応液に(RS)-1-(6-フルオロ-2-ベンゾチアゾリル)エチルアミン0. 9gを加え、室温下2時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を水100mlに注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を10%塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水の順に洗い、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧下に濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒; ヘキサン/酢酸エチル=4/1)で精製し、融点168~172℃を示す淡褐色粉末の目的物1. 1g(収率73%)を得た。

【0038】製造例3 N-[(R)-1-(6-クロロ-2-ベンゾチアゾリル)エチル]-2-シアノ-3, 3-ジメチルブタン酸アミド(化合物番号18及び化合物番号63)の製造法

2-シアノ-3, 3-ジメチルブタン酸0. 42gをテトラヒドロフラン30mlに溶解し、10℃にて1, 1-カルボニルジイミダゾール0. 50gを少しずつ加え、室温下30分間攪拌した。この反応液に(R)-1-(6-クロロ-2-ベンゾチアゾリル)エチルアミン0. 64gを加え、室温下2時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を水100mlに注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を10%塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水の順に洗い、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧下に濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒; ヘキサン/酢酸エチル=20/1)で精製し、2つの分画に分離した。先に溶出してきた方から融点93~95℃を示す無色粒状結晶の目的物0. 28g(収率28%)、他方から融点130~133℃を示す無色粒状結晶の目的物0. 30g(収率30%)をそれぞれ得た。

【0039】製造例4 N-[(RS)-1-(2-ベンゾチアゾリル)エチル]-2-エチル-3, 3-ジメチルブタン酸アミド(化合物番号79)の製造法
テトラヒドロフラン30mlに2-エチル-3, 3-ジ

メチルブタン酸クロリド0.33g及びトリエチルアミン0.22gを溶解し、氷冷下に(RS)-1-(2-ベンゾチアゾリル)エチルアミン0.36gを滴下した。室温下2時間攪拌した後、反応混合物を水100mlに注ぎ、有機層を10%塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水の順に洗い、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧下に濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒;ヘキサン/酢酸エチル=4/1)で精製し、融点131~132℃を示す無色粒状結晶の目的物0.47g(収率77%)を得た。

【0040】製造例1~製造例4を含めて、製造を実施した化合物の物性値を次の表8~表9に示す。

【0041】

【表8】

化合物番号	融点(℃)又は屈折率 n_D^{20}
2	126-128
4	< 30
5	150-152
6	147-149
8	160-162
9	119-121
12	114-115
13	119-121
14	130-133
15	133-135
16	95-98
17	168-172
18	93-95
19	137-140
20	160-163
21	173-175
22	144-145
25	81-83
27	105-108
31	250-252
32	139-142
36	1.5225
37	1.5209
38	145-147
39	75-77
59	149-151
60	149-152
61	132-135
62	122-125
63	130-133
64	140-142

【0042】

【表9】

化合物番号	融点(℃)又は屈折率 n_D^{20}
65	163-166
66	135-138
67	145-148
68	129-132
69	115-116
70	137-139
71	116-118
72	110-113
73	128-130
74	150-152
75	166-167
76	148-150
77	140-142
78	135-136
79	131-132
89	1.5183
90	1.5351
91	1.5371
92	83-85
93	106-108
94	87-90
105	75-115

【0043】本発明の農園芸用殺菌剤は一般式〔I〕で示されるN-(縮合ヘテロアリールアルキル)アルカン酸アミド誘導体を有効成分として含有してなる。本発明化合物を農園芸用殺菌剤として使用する場合には、その目的に応じて有効成分を適当な剤型で用いることができる。通常は有効成分を不活性な液体または固体の担体で希釈し、必要に応じて界面活性剤、その他をこれに加え、粉剤、水和剤、乳剤、粒剤等の製剤形態で使用できる。

【0044】好適な担体としては、例えばタルク、ベントナイト、クレイ、カオリン、珪藻土、ホワイトカーボン、バーミキュライト、消石灰、珪砂、硫酸、尿素等の固体担体、イソプロピルアルコール、キシレン、シクロヘキサノン、メチルナフタレン等の液体担体等があげられる。界面活性剤及び分散剤としては、例えばジナフチルメタンスルホン酸塩、アルコール硫酸エステル塩、アルキルアリールスルホン酸塩、リグニンスルホン酸塩、ポリオキシエチレングリコールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノアルキレート等があげられる。補助剤としてはカルボキシメチルセルロース等があげられる。これらの製剤を適宜な濃度に希釈して散布するか、または直接施用する。

【0045】本発明の農園芸用殺菌剤は茎葉散布、土壌施用または水面施用等により使用することができる。有効成分の配合割合は必要に応じ適宜選ばれるが、粉剤及び粒剤とする場合は0.1~20%(重量)、また乳剤及び水和剤とする場合は5~80%(重量)が適当であ

る。

【0046】本発明の農園芸用殺菌剤の施用量は、使用される化合物の種類、対象病害、発生傾向、被害の程度、環境条件、使用する剤型などによって変動する。例えば粉剤及び粒剤のようにそのまま使用する場合には、有効成分で10アール当り0.1g～5kg、好ましくは1g～1kgの範囲から適宜選ぶのがよい。また、乳剤及び水和剤のように液状で使用する場合には、0.1ppm～10,000ppm、好ましくは10～3,000ppmの範囲から適宜選ぶのがよい。

【0047】本発明による化合物は上記の施用形態により、藻菌類(Oomycetes)、子囊菌類(Ascomycetes)、不完全菌類(Deuteromycetes)、及び担子菌類(Basidiomycetes)に属する菌に起因する植物病を防除できる。次に具体的な菌名を非限定例としてあげる。シュウドペロノスポラ(Pseudoperonospora)属、例えばべと病菌(Pseudoperonospora cubensis)、スフェロテカ(Sphaerotheca)属、例えばうどんこ病菌(Sphaerotheca fuliginea)、ベンチュリア(Venturia)属、例えば黒星病菌(Venturia inaequalis)、ピリキュラリア(Pyricularia)属、例えばいもち病菌(Pyricularia oryzae)、ジベレラ(Gibberella)属、例えばばか苗病菌(Gibberella fujikuroi)、ボトリチス(Botrytis)属、例えば灰色かび病菌(Botrytis cinerea)、アルタナリア(Alternaria)属、例えばコマツナ黒すす病菌(Alternaria brassicicola)、リゾクトニア(Rhizoctonia)属、例えば紋枯病菌(Rhizoctonia solani)、バクシニア(Puccinia)属、例えばさび病菌(Puccinia recondita)。

【0048】さらに、本発明の化合物は必要に応じて殺虫剤、他の殺菌剤、除草剤、植物生長調節剤、肥料等と混用してもよい。次に本発明の農園芸用殺菌剤の代表的な製剤例あげて製剤方法を具体的に説明する。以下の説明において「%」は重量百分率を示す。

【0049】製剤例1 粉剤

化合物(2)2%、珪藻土5%及びクレー93%を均一に混合粉碎して粉剤とした。

【0050】製剤例2 水和剤

化合物(2)50%、珪藻土45%、ジナフチルメタンジスルホン酸ナトリウム2%及びリグニンスルホン酸ナトリウム3%を均一に混合粉碎して水和剤とした。

【0051】製剤例3 乳剤

化合物(5)30%、シクロヘキサノン20%、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル11%、アルキ

ルベンゼンスルホン酸カルシウム4%及びメチルナフタリン35%を均一に溶解して乳剤とした。

【0052】製剤例4 粒剤

化合物(6)5%、ラウリルアルコール硫酸エステル、ナトリウム塩2%、リグニンスルホン酸ナトリウム5%、カルボキシメチルセルロース2%及びクレー86%を均一に混合粉碎する。この混合物100重量部に水20重量部を加えて練合し、押出式造粒機を用いて14～32メッシュの粒状に加工したのち、乾燥して粒剤とした。

【0053】次に本発明の農園芸用殺菌剤の奏する効果を試験例をあげて具体的に説明する。

【0054】試験例1 イネいもち病予防効果試験

直径7cmの素焼鉢に水稻種子(品種:愛知旭)約15粒ずつ播種し、温室内で2～3週間育成した。第4葉が完全に展開したイネ苗に製剤例2に準じて調製した水和剤を有効成分濃度が500ppmになるように水で希釈し、1鉢当り10ml散布した。風乾燥後、イネいもち病菌(Pyricularia oryzae)の分生孢子懸濁液を噴霧接種し、直ちに25℃の温室内に24時間入れた。その後温室内に移し、接種5日後に第4葉の病斑数を調査した。数1により防除価を求め、表10の基準により評価した結果を表11に示した。

【0055】

【数1】

$$\text{防除価}(\%) = \left(1 - \frac{\text{処理区の病斑数}}{\text{無処理区の病斑数}} \right) \times 100$$

【0056】

【表10】

評価	防除価
A	100%の防除価
B	80.0%以上～100%未満の防除価
C	50.0%以上～80.0%未満の防除価
D	50.0%未満の防除価

【0057】

【表11】

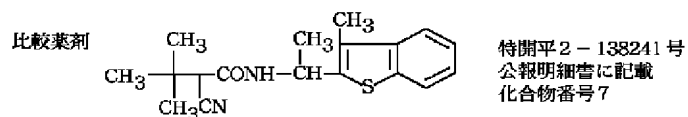
化合物番号	評価
2	B
5	A
6	A
8	B
9	A
12	A
13	B
14	A
15	B
16	A
17	A
18	A
19	B
20	A
21	A
22	A
25	A
27	A
31	B
32	B
36	B
37	B
38	B
39	B
59	B
60	B

化合物番号	評価
61	B
62	B
63	A
64	B
65	A
66	A
67	A
68	B
69	A
70	B
71	A
72	B
73	B
74	A
75	A
76	A
77	A
78	A
79	B
89	B
90	B
91	B
92	B
93	A
94	A

【0058】試験例2 イネいもち病水面施用試験
直径9cmの白磁鉢に1.5葉期の水稻（品種：愛知旭）稚苗を3茎ずつ4カ所に移植し、温室内で育成した。2.5葉期に製剤例2に準じて調製した水和剤を有効成分濃度が10アールあたり100gになるように鉢に水面施用処理をした。処理10日後に、イネいもち病菌（*Pyricularia oryzae*）の分生孢子懸濁液を噴霧接種し、直ちに25℃の温室内に24時間入れた。その後温室内に移し、接種5日後に接種時の最高位葉の病斑数を調査した。数1により防除価を求め、表10の基準により評価した結果を表12に示した。尚、比較薬剤として特開平2-138241号公報明細書に記載された化16に示す化合物を同様に製剤して供試した。

【0059】

【化16】



【0060】

【表12】

化合物番号	防除価
8	B
16	A
17	B
19	B
25	A
65	A
66	B
68	A
比較薬剤	D

【0061】試験例3 リンゴ黒星病予防効果試験
9cm×9cmの塩ビ製鉢にリンゴ種子（品種：紅玉）を5粒ずつ播種し、温室内で20日間育成させた。本葉が4枚展開した実生苗に、製剤例2に準じて調整した水和剤を有効成分濃度が500ppmになるように水で希釈し、1鉢当たり20ml散布した。風乾後、リンゴ黒星病菌（*Venturia inaequalis*）の孢子懸濁液を噴霧接種し、直ちに22℃の温室内に48時間入れた。その後、リンゴ苗を温室内に移し発病さ

せ、接種14日後に各本葉の発病面積を調査した。表13の基準により発病度を評価し、この発病度とその該当する葉数から数2により被害度を求め、さらに数3により防除価を求めた。得られた防除価を表14の基準により評価し、結果を表15に示した。

【0062】

【表13】

発病度	発病面積
0	発病を認めず
1	5.0%未満の発病面積
2	5.0%～33.3%未満の発病面積
3	33.4%～66.6%未満の発病面積
4	66.6%以上の発病面積

【0063】

【数2】

$$\text{被害度}(\%) = \frac{\sum (\text{発病度} \times \text{当該葉数})}{\text{調査葉数} \times 4} \times 100$$

【0064】

【数3】

$$\text{防除値 (\%)} = \left(1 - \frac{\text{処理区の被害度}}{\text{無処理区の被害度}} \right) \times 100$$

【0065】

【表14】

評価	防 除 値
A	100%の防除値
B	80.0%以上～100%未満の防除値
C	50.0%以上～80.0%未満の防除値
D	50.0%未満の防除値

【0066】

【表15】

化合物番号	評価
13	A
20	A
21	A
69	A
70	B
74	B
75	A
76	A
77	A
78	A

【0067】

【発明の効果】本発明の農園芸用殺菌剤はイネいもち病、リンゴ黒星病に対して高い防除効果を有し、しかも公知化合物に比較しても明らかに優る防除効果である。しかも作物に薬害を生ずることなく、残効性、耐雨性、浸透移行性に優れるという特徴をも併せ持っている。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A01N 43/42	101		A01N 43/42	101
			43/52	
	101		43/60	101
	101		43/76	101
	101		43/78	101
C07D 215/12			C07D 215/12	
235/08			235/08	
235/14			235/14	
241/42			241/42	
263/56			263/56	
277/28			277/28	
307/79			307/79	
311/58			311/58	
319/18			319/18	
(72)発明者 米倉 範久			(72)発明者 小嶋 芳幸	
静岡県磐田郡福田町塩新田408番地の1			静岡県掛川市高御所69番地	
株式会社ケイ・アイ研究所内			(72)発明者 村松 憲通	
(72)発明者 古瀬 勝美			静岡県掛川市葛ヶ丘3丁目15番地の11	
静岡県小笠郡菊川町加茂1809番地				